

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90243

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 179/08	J G E			
B 3 2 B 15/08		J		
C 0 9 J 7/00	J H L			
// H 0 5 K 1/14		Z 8824-4E		

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-255270

(22) 出願日 平成5年(1993)9月20日

(71) 出願人 390022415

東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

(72) 発明者 奥野山 輝

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ

ミカル株式会社川口工場内

(74) 代理人 弁理士 諸田 英二

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルム接着剤

(57) 【要約】

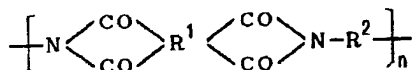
【構成】 本発明は、(A) 全酸成分のうち50 mol%以上が、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸成分からなり、全ジアミン成分のうち50~99 mol%が2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンのようなジアミン化合物と、全ジアミン成分のうち50~1 mol%がビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンのようなジアミノシロキサンであるポリイミド樹脂と、(B) 重量平均分子量10000以上の高分子量ゴムを含むポリイミドのフィルム接着剤である。

【効果】 本発明のポリイミドフィルム接着剤は、耐熱性、密着性、可とう性に優れ、フレキシブル回路板、ハイブリッドIC、LSI実装用基板、各種プリント配線板等、特にフレキシビリティを必要とする分野に好適なものである。

【特許請求の範囲】

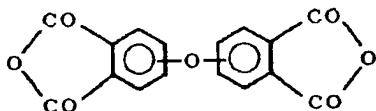
【請求項1】 (A) 次の一般式で示されるポリイミド樹脂であって、

【化1】



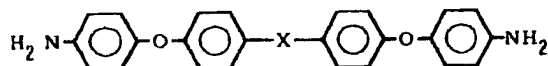
(a) 上記ポリイミド樹脂の一般式中における R^1 は4価の有機酸残基を示して、 R^1 を構成する全酸成分のうちの50 mol %以上が、次の一般式で示されるビフェニルエーテルテトラカルボン酸であり、

【化2】



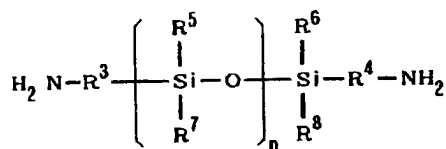
(b) 上記ポリイミド樹脂の一般式中における R^2 は2価のジアミン残基を示し、(b-1) R^2 を構成する全ジアミン成分のうちの50 ~ 99 mol %が、次の一般式で示されるジアミン化合物であり、

【化3】



(但し式中Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ を表す) (b-2) R^2 を構成する全ジアミン成分のうちの50 ~ 1 mol %が、次の一般式で示されるジアミノシロキサン

【化4】



(但し、式中 R^3 及び R^4 は2価の有機基を、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は炭素数1~6の炭化水素を表し、 n は0又は12以下の正の整数を表す)であるポリイミド樹脂と、

(B) 重量平均分子量10000以上の高分子量ゴムを含むことを特徴とするポリイミドフィルム接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、回路基板等に好適なポリイミドのフィルム接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、回路基板用フィルム接着剤として、ポリエステル系やエポキシ系のもが使用されていた。しかし、これらのフィルムは十分満足すべきものではなかった。即ち、ポリエステル系フィルム接着剤は、耐熱性に劣り回路基板用の接着剤として適したものとは

いえない。また、エポキシ系フィルム接着剤は、可とう性、低誘電特性に劣るという欠点がある。これらの欠点を改良したポリイミド系フィルム接着剤が試みられているが、ポリイミド前駆体の組成によっては生成ポリイミド膜と金属箔との接着力が不十分で、回路パターン形成時に剥離現象を生じ不良の原因となる欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を解消するためになされたもので、耐熱性、密着性、可とう性に優れ、かつ、従来の生産性、経済性の欠点を解決したポリイミドフィルム接着剤を提供しようとするものである。

【0004】

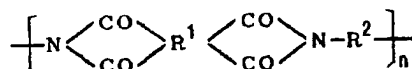
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成しようと鋭意研究を重ねた結果、種々の化学構造のポリマーについて検討した結果、後述するポリイミド樹脂組成物を用いることによって、上記の目的が達成できることを見だし、本発明を完成したものである。

【0005】即ち、本発明は、

(A) 次の一般式で示されるポリイミド樹脂であって、

【0006】

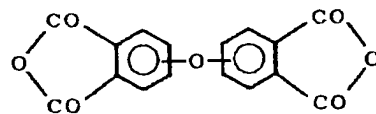
【化5】



(a) 上記ポリイミド樹脂の一般式中における R^1 は4価の有機酸残基を示して、 R^1 を構成する全酸成分のうちの50 mol %以上が、次の一般式で示されるビフェニルエーテルテトラカルボン酸であり、

【0007】

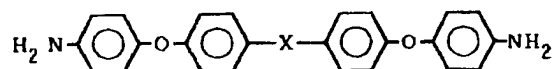
【化6】



(b) 上記ポリイミド樹脂の一般式中における R^2 は2価のジアミン残基を示し、(b-1) R^2 を構成する全ジアミン成分のうちの50 ~ 99 mol %が、次の一般式で示されるジアミン化合物であり、

【0008】

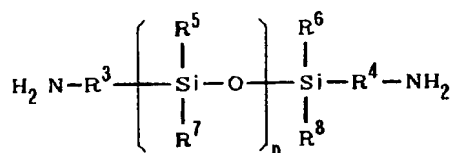
【化7】



(但し式中Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ を表す) (b-2) R^2 を構成する全ジアミン成分のうちの50 ~ 1 mol %が、次の一般式で示されるジアミノシロキサンである

【0009】

【化8】



(但し、式中 R^3 及び R^4 は 2 価の有機基を、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 炭素数 1~6 の炭化水素を表し、 n は 0 又は 12 以下の正の整数を表す) ポリイミド樹脂と、

(B) 重量平均分子量 10000 以上の高分子量ゴムを含むことを特徴とするポリイミドフィルム接着剤である。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明に用いる (A) ポリイミド樹脂は前記の一般式化 5 を有したもので、(a) 酸成分と (b) ジアミン成分とを反応させて得られるものである。

【0012】ポリイミド樹脂に用いる (a) 酸成分としては前記の一般式化 6 で示したビフェニルエーテルテトラカルボン酸成分を使用することができる。ビフェニルエーテルテトラカルボン酸成分の具体的な化合物としては、3,4,3',4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、又はそれらの酸無水物若しくは低級アルキルエステル等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。ビフェニルエーテルテトラカルボン酸成分は、全酸成分の 50 mol % 以上使用することが望ましい。50 mol % 未満では耐酸性に劣り好ましくない。

【0013】ビフェニルエーテルテトラカルボン酸以外の酸成分としては、例えば、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、3,4,9,10-テトラカルボキシフェニレン、3,3',4,4'-ビフェニルメタンテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、2,2-ビス([4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の無水物又は低級アルキルエステル等が挙げられ、これらは単独又は混合して前記ビフェニルエーテルテトラカルボン酸と併用することができる。

【0014】ポリイミド樹脂に用いる (b) ジアミン成分としては、(b-1) ジアミン化合物と (b-2) ジアミノシロキサンとを一定の割合で併用する。

【0015】(b-1) ジアミン化合物として、具体的なものとして例えば、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス

[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。このジアミン化合物と後述のジアミノシロキサンとを一定の割合で併用する。

【0016】(b-2) ジアミノシロキサンとしては、前記の一般式化 8 を有するものを使用する。この具体的な化合物としては、ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、ビス(γ-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン、1,4-ビス(γ-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン等が挙げられ、これらは単独または混合して使用することができる。

【0017】ジアミン成分として、上述した (b-1) ジアミン化合物と (b-2) ジアミノシロキサンとを一定の割合で併用することが重要である。これらの配合割合は、全ジアミン成分に対して (b-1) ジアミン化合物が 50 ~ 99 mol %、(b-2) ジアミノシロキサンが 50 ~ 1 mol % の割合となるように配合することが望ましい。(b-1) ジアミン化合物が 50 mol % 未満では、耐薬品性が低下し、また (b-2) ジアミノシロキサンが 1 mol % 未満では高分子量のゴム成分との相溶性が悪く、半導体素子等の無機膜(二酸化ケイ素膜や窒化ケイ素膜)に対する密着性が低下し好ましくない。

【0018】前述した酸成分とジアミン成分を反応させて得られるポリイミド樹脂は、酸成分およびジアミン成分がブロックあるいはランダムに含有されていてもよい。このポリイミド樹脂は、その前駆体であるポリアミク酸樹脂 0.5g / N-メチル-2-ピロリドン 10 ml の濃度溶液として、30℃における対数粘度が 0.2 ~ 4.0 の範囲であることが好ましく、より好ましくは 0.3 ~ 2.0 の範囲である。ポリアミク酸樹脂は、ほぼ等モルの酸成分とジアミン成分とを有機溶媒中で 30℃ 以下、好ましくは 20℃ 以下の反応温度下に 3 ~ 12 時間、付加重合反応させて得られる。この重合反応における有機溶媒としては、例えば N, N'-ジメチルスルホオキシド、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジエチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミド等が挙げられ、これらは単独または混合して使用することができる。

【0019】本発明に用いるもう一つの重要な成分である (B) 重量平均分子量 10000 以上の高分子量ゴムとしては例えば、アクリルゴム、アクリルニトリルブタジエンゴム、変性アクリルニトリルブタジエンゴム、ポリビニルブチラール等各種共重合型のゴムが挙げられ、これらは単独又は 2 種以上混合して使用することができる。高分子量ゴムの重量平均分子量が 10000 未満であると十分な可とう性が得られず、濡れが悪く好ましくない。重

量平均分子量10000 以上の高分子量ゴムの配合割合は、前述したポリイミド樹脂に対して5 ～40重量%の範囲で配合することが望ましい。その割合が5 重量%未満では各種基材との密着性が十分でなく、また、40重量%を超えるとポリイミド樹脂とゴム成分との分離が起こり易く好ましくない。前述したポリアミック酸樹脂に高分子量ゴムを混合する方法としては、予めゴム成分を適当な溶剤に溶解した溶液を、ポリアミック酸樹脂溶液に混合攪拌して製造することができる。

【0020】このポリアミック酸樹脂溶液を剥離紙又はフィルム上にコーティングする操作は、流延塗布により行うことが好ましく、具体的には次のような方法が利用される。剥離紙又はフィルム上に、ポリアミック酸樹脂溶液を製膜用スリットから吐出させて、均一な厚さ（一般的には10～300 μm となるように調節される）の塗膜層を形成させる。この他のコーティング手段としては、ロールコーター、ナイフコーター、コンマコーター、ドクターブレード、フローコーター等の公知の手段を使用することができる。こうして形成したポリイミド塗布層を加熱して脱溶媒および脱水環化を行う。一般的には、100 ～250 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは200 ～250 $^{\circ}\text{C}$ に加熱する。このようにして剥離紙またはフィルム上にポリイミドフィルムが形成される。

【0021】ポリイミドフィルム接着剤を金属箔等に接着する方法は、加熱・加圧法で行われることが好ましく、具体的には次のような方法が利用される。加熱・加圧接着は、シートを広げた状態で行うのが一般的である。ポリイミドフィルム接着剤を金属箔又は板上に直接乗せて後、加熱・加圧してポリイミドフィルムを融着させる。この時の温度は、150 ～250 $^{\circ}\text{C}$ 好ましくは200 ～250 $^{\circ}\text{C}$ が適当である。また、金属箔又は板は、ポリイミドフィルム接着剤を間に介して多層化してもよい。

【0022】こうして得たポリイミドフィルム接着剤は、フレキシブル回路板、ハイブリッドIC基板、LSI実装用基板、各種プリント配線板等に使用することができ、特にフレキシビリティを必要とする分野に好適なものである。

【0023】

【作用】本発明のポリイミドフィルム接着剤は、特定の酸成分と特定のジアミン成分を用いることによって、フッ酸等に低する耐薬品性を付与させるとともに、密着性、可とう性をも付与せしめたものである。また、従来のポリイミドの特性である優れた耐熱性、電気絶縁性等をそのまま保持させたものである。

【0024】

【実施例】次に本発明を実施例によって説明するが本発

明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0025】実施例1

攪拌機、冷却器および窒素導入管を設けたフラスコに、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン36.9g (0.09mol)と、ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 2.49g (0.01mol)と、N-メチル-2-ピロリドン268.3gを投入し、室温で窒素雰囲気下に 3,3', 4,4' -ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物30.38g (0.098mol)を溶液温度の上昇に注意しながら分割して加え、室温で12時間攪拌してポリアミック酸樹脂溶液を得た。このポリアミック酸樹脂溶液100 重量部(N-メチル-2-ピロリドンの80%溶液)にメチルエチルケトン70%溶液のニポール1072(日本ゼオン社製、商品名、分子量50万)6 重量部添加して全体を均一に混合してポリアミック酸樹脂を製造した。次いでポリアミック酸樹脂を離型フィルム上に流延塗布して厚さ35 μm に均一にコーティングし、180 $^{\circ}\text{C}$ で加熱乾燥してポリイミドフィルム接着剤を製造した。

【0026】実施例2

攪拌機、冷却器および窒素導入管を設けたフラスコに、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン46.6g (0.09mol)と、ビス(γ-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン 4.97g (0.01mol)と、N-メチル-2-ピロリドン 268.3gを投入し、室温で窒素雰囲気下に 3,3', 4,4' -ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物15.50g (0.050mol)とピロメリット酸二無水物10.46g (0.048mol)を溶液温度の上昇に注意しながら分割して加え、室温で10時間攪拌してポリアミック酸樹脂溶液を得た。このポリアミック酸樹脂溶液100 重量部(N-メチル-2-ピロリドンの80%溶液)にメチルエチルケトン70%溶液のJSRN6328(日本合成ゴム社製、商品名、分子量30万)12重量部添加して全体を均一に混合してポリアミック酸樹脂を製造した。次いでポリアミック酸樹脂を離型フィルム上に流延塗布して厚さ35 μm に均一にコーティングし、180 $^{\circ}\text{C}$ で加熱乾燥してポリイミドフィルム接着剤を製造した。

比較例

比較例として市販のアクリルゴム系フィルムを入手した。

【0027】実施例1～2および比較例で得たフィルム接着剤について、耐半田性、密着性の試験を行ったのでその結果を表1に示した。本発明の特性が優れており、本発明の効果を確認することができた。

【0028】

【表1】

特性	実施例		比較例
	1	2	
耐半田性* ¹	530	520	540
密着性 (kg/25mm) * ²	1.55	1.30	1.20

フィルム接着剤と銅箔をポリイミドフィルム接着剤の場合は、5~10kg/cm、290℃で10分、アクリルゴム系フィルム接着剤の場合は、室温で0.7 kg/cmの条件で加圧接着させた。

*1 : J I S - C - 6 4 8 1 に準じて測定した。

*2 : A S T M - D - 1 8 7 5 に準じて測定した。

【0029】

【発明の効果】以上の説明および表1から明らかなよう

に、本発明のポリイミドフィルム接着剤は、耐熱性、密着性、可とう性に優れ、かつ、従来のポリイミド樹脂の有する耐熱性、絶縁性をも特性バランスよく保持したもので、フレキシブル回路板、ハイブリッドIC基板、LSI実装用基板、各種プリント配線板等に使用することができ、特にフレキシビリティを必要とする分野に好適なものである。